



TITLE:

モット転移、スピン液体、電荷秩序、超伝導(第53回物性若手夏の学校(2008年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

小形, 正男

CITATION:

小形, 正男. モット転移、スピン液体、電荷秩序、超伝導(第53回物性若手夏の学校(2008年度),講義ノート). 物性研究 2009, 91(5): 459-480

ISSUE DATE:

2009-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/142760>

RIGHT:

モット転移、スピン液体、電荷秩序、超伝導

東大理 小形 正男

Department of Physics, University of Tokyo
Masao Ogata

高温超伝導体の発見以来、クーロン相互作用によって激しく相関を持ちつつ運動する強相関電子系というものがいろいろと調べられてきた。その全貌は未だ明らかではないが、一体の Drude モデルやバンド計算、およびそれを基礎とした BCS 超伝導とは異なった、新たな一分野を形成すると期待されている。この講義では、基礎的なところから始めて最近までに分かってきたことを、理論を中心に考える予定である。とくに 1 次元、2 次元系の低次元電子系や幾何学的フラストレーションがある場合に着目する。

- (1) まず電荷の自由度が動かなくなるようなモット転移とは何か、その場合のスピン系について分かってきたこと。1 次元系では厳密解が存在する。
- (2) スピン系であっても、長距離秩序がある場合と励起スペクトルにエネルギーギャップが開いている場合とがある。これらの場合とスピン液体と呼ばれるものについて考える。
- (3) 1 次元電子系では、スピンの自由度と電荷の自由度が分離して運動する。この朝永・ラッティンジャー液体と呼ばれる強相関特有の状態について考える。
- (4) 有機導体を含むいくつかの場合について電荷秩序という新たな状態が見つかってきている。これとフラストレーションの関連について考える。
- (5) 以上の諸性質と超伝導とは密接な関係があると考えられていて、それらについての最近の理解や数値計算の試みについて述べる。モット転移についての最近の理解についても考える。

参考文献リストは筆者のかなり偏ったものになっていますが、ご容赦下さい。適宜、文献中の引用文献を参照して下さい。

1. モット転移、状態の説明

まずここで考える系について書いておこう。Drude モデルによって金属状態がよく記述できるように、固体中の電子は自由電子ガスとして記述しても大まかな性質が理解できるといえる。これがバンド計算などの基礎となっている。もしバンドの途中まで電子が詰まっていれば、無限小のエネルギーで電流が流れている状態をつくることができるので金属である。また電子が、あるバンドまで詰まった状態だと絶縁体（または半導体）となる。電流を流すには有限のエネルギーギャップを越えて、次のバンドまで電子を励起しなければならないからである。

バンドはもともと各原子の軌道が重なることによって作られたものなので、絶縁体の状態は簡単に書けば図 1(a) のようになる。つまり各原子の軌道に上向きスピンと下向きスピンの 2 個ずつが完全に詰まっていて、これ以上動けない状態である。このバンドに少しすき間があれば、電子が動くことができる。これが金属状態である (図 1(b))。

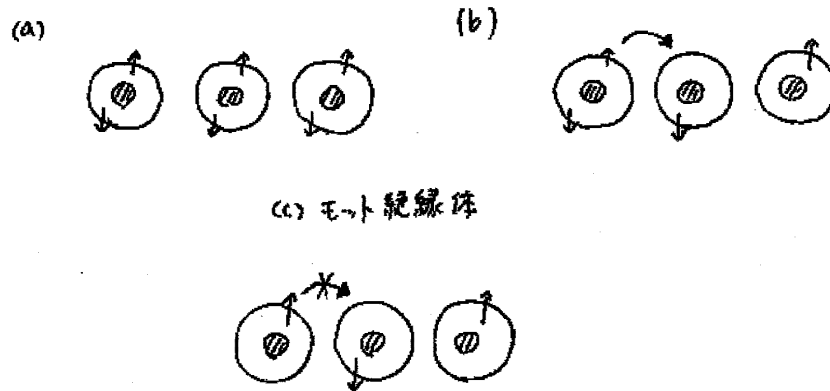


図 1:

さて、実際には電子間にクーロン斥力が存在し、金属中の電子の平均距離が大体 1\AA だとすると、クーロン斥力の大きさは $1R_y$ にもなるはずである。それでも金属状態が普遍的に見られるのには何らかの理由がなければならない。これについては、いくつか理由が考えられているが、1 つには他の電子やイオンによるクーロン斥力の遮蔽効果である。もう 1 つは Landau によるフェルミ液体理論である。これは自由な 1 粒子状態からクーロン斥力の相互作用を徐々に加えて行っても、結局はもとの 1 粒子状態と定性的に変わらない状態になっているという考え方である。こうしてできた状態を準粒子と呼んでいる。実際、フェルミ面の存在とパウリの排他原理のために、クーロン相互作用が低温では効きづらいということがわかる。ただし準粒子は相互作用によって他の粒子を引きずりながら動かなければならないので、裸の質量よりは重くなって振舞う。つまり相互作用の効果は質量や状態密度などに繰り込まれると考えればよい。

モット絶縁体という概念はこれに対抗するものである。バンド絶縁体とは異なり、図 1(c) のように各原子に 1 つずつの電子が存在する場合を考える。もしクーロン斥力が強ければ、1 つの電子が隣の場所 (サイト) に移動しようとしても跳ね返されてしまい動けないのである。図 1(b) のような金属の場合にも、電子が隣に移動しようとすると同じようなクーロン斥力を感じそうであるが、隣に移動する前後で同じだけのクーロン斥力を感じることになるので、エネルギーの損にならないのである。

このようにモット絶縁体は特殊な電子密度の場合に生じる。原子 1 個あたりちょうど電子も 1 個の場合なので、電子密度 n が $n = 1$ であるという。また、図 1(a) のバンド絶縁体は $n = 2$ となる。バンド絶縁体のときにはバンドが完全に詰まっているので、密度がその半分のモット

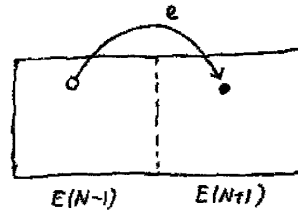


図 2:

絶縁体を half-filling ともいう。

さて、モット絶縁体をどのように特徴づければよいだろうか。通常、相転移が生じると「秩序変数」というものが出現して状態を特徴づけることができる。バンド絶縁体の場合はバンドギャップが有限に存在することによって特徴づけられる。これに対応するモット絶縁体の「秩序変数」に相当するものは次のように考えればよい（図2）。マクロな系を2つの部分に分割して、その内の1つ（例えば左半分）から電子を1つ取り出して、もう1つの部分（右半分）に付け加えることを考える。もしこの操作によって有限のエネルギーだけエネルギーが高くなるようならば、元の系は絶縁体であるとみなすことにする。

上の定義では系をマクロな2つの部分に分けたので、それぞれ電子を移動させる前後のエネルギー差は

$$E(N+1) - E(N) \text{ (右半分)} \quad \text{と} \quad E(N-1) - E(N) \text{ (左半分)} \quad (1)$$

である。 N が十分大きければ、この2つはそれぞれ化学ポテンシャルなので、

$$\mu(N+1/2) \text{ (右半分)} \quad \text{と} \quad \mu(N-1/2) \text{ (左半分)} \quad (2)$$

となる。系が金属状態であれば $\mu(N)$ は連続であり、この式の両者は $1/N$ のオーダーを無視すれば一致する。しかし $n=1$ のとき、 $n=1+\varepsilon$ のときの μ と $n=1-\varepsilon$ のときの μ が有限に違うならば、系はモット絶縁体であるといえる。別のいい方をすると、 μ は系の全エネルギー E を、 N の関数として書いたときの傾きであるから、図3のように $E(N)$ が $n=1$ のところでカスプ（折れ曲がり）を持っていれば絶縁体ということになる。この状態を「電荷自由度に（エネルギー）ギャップがある」ということにする。実際にこのような N 依存性は、1次元ハバードモデルという厳密解のあるモデルで具体的に示されている。

次にスピン自由度について考えよう。図1(c)のように、モット絶縁体では各サイトに1つずつ電子が動けずにいるので、局在スピンが存在している。これに対して、金属状態の場合には、上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が、各サイトに等確率で訪れるのでスピンの期待値は0である。またバンド絶縁体でも図1(a)のようにスピンは打ち消して0になる。このようにモット絶縁体では局所的なスピンが生き残るのが特徴である。

隣どうしのスピンの間に、どのような相互作用が存在するか考えてみよう。図1(c)のように、

電子が隣のサイトに移動することが完全に排除されてしまうと、電子は全く動けないので何も相互作用がなくなる。この場合は各サイトに自由な局在スピンのことになる。しかし、クーロン相互作用は有限の大きさなので、エネルギーが U だけ上がるにしても隣のサイトに移動することは可能である。このような場合、 U だけエネルギーが高い状態を中間状態 (virtual state) として量子力学の摂動計算を行えばよい。この2次摂動を少し詳しく行ってみよう。

電子が隣のサイトに移動するハミルトニアンを行列表素を、固体物理の tight-binding 近似にしたがって t としよう。具体的なハミルトニアンを書いておくと、第2量子化の形で

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(ij)\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (3)$$

である。ここで (ij) は最近接サイトの対に関する和を表し、 n_i は i サイトの電子数 $\sum_\sigma n_{i\sigma}$ である。このモデルはハバードモデルと呼ばれ、古くから調べられているモデルである。

さて、上で述べたような中間状態を介した2次摂動のエネルギーは

$$E^{(2)} = \frac{t^2}{E_0 - E_1} = -\frac{t^2}{U} \quad (4)$$

である。分母は初期状態のエネルギー E_0 と中間状態のエネルギー E_1 の差なので今の場合 U である。これは、図4(a)(b)のように電子が1つ隣のサイトに行って、すぐ戻って来るプロセスによるものであるが、図4(c)や(d)のように、電子が入れ替わって戻って来るプロセスもある。このときは電子の交換によって(4)式にさらに (-1) がかかる。また、図4(e)(f)のように、同じスピンの並んでいる場合は、パウリの排他律によって2次摂動が生じないことに注意しよう。

こうして得られた2次摂動のプロセスを書き出すと図5のようになる。それぞれのエネルギーが書いてある。実はこれらのプロセスは、量子力学で習うスピン演算子を用いて等価なものを作ることができる。図5(a,b,e,f)は、2つのスピンの反対方向を向いているときだけエネルギーが $-t^2/U$ という負の値になるということだから

$$\frac{t^2}{U} (2S_1^z S_2^z - \frac{1}{2}) \quad (5)$$

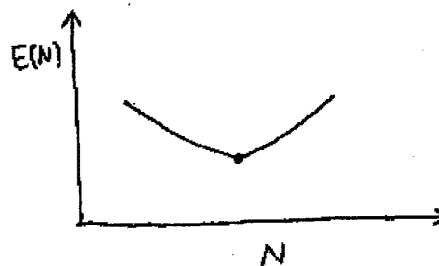


図 3:

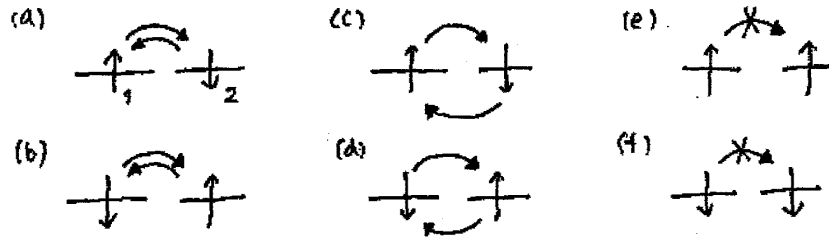


図 4:

$$\begin{array}{ll}
 (a) \quad \uparrow_1 \downarrow_2 \Rightarrow \uparrow \downarrow - \frac{t^2}{U} & (e) \quad \uparrow \uparrow \quad 0 \\
 (b) \quad \downarrow_1 \uparrow_2 \Rightarrow \downarrow \uparrow - \frac{t^2}{U} & (f) \quad \downarrow \downarrow \quad 0 \\
 (c) \quad \uparrow_1 \downarrow_2 \Rightarrow \downarrow \uparrow + \frac{t^2}{U} & \\
 (d) \quad \downarrow_1 \uparrow_2 \Rightarrow \uparrow \downarrow + \frac{t^2}{U} &
 \end{array}$$

図 5:

と書ける。 S_1^z は左側のスピンの演算子の z 成分で $\pm 1/2$ の値を持つ。同じように図 5(c,d) のプロセスはスピンが入れ替わるプロセスなのでスピンの昇降演算子 S_1^+ , S_1^- などを用いて

$$\frac{t^2}{U} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+) \quad (6)$$

と書ける。(5) と (6) の両者を合わせるとちょうど $2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - 1/2$ の形にまとめられることがわかる。最後に、図 4 は 1 サイトのスピンの 2 サイトへ行くものだが、逆に 2 サイトのスピンの 1 サイトへ行って帰るプロセスがあるので、ちょうど 2 倍となり、有効ハミルトニアンとして

$$\frac{4t^2}{U} \left(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - \frac{1}{4} \right) \quad (7)$$

となる。スピン演算子のベクトル内積の形になるが、これはスピン空間でのスピン回転に対してハミルトニアンが対称であることを意味している。

この有効ハミルトニアンは、Heisenberg 型のスピンハミルトニアンと呼ばれるものであり、全体の符号がプラスということは隣り合うスピン同士が逆向きになることを嗜好することを意味している。これは反強磁性的な相互作用である。なぜ逆向きになるかということは、図 4 の

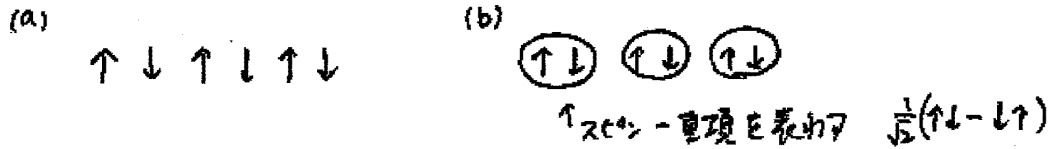


図 6:

ように逆向きであれば 2 次摂動が効くことになり、さらに 2 次摂動ではエネルギーが下るとい
う一般則があるからなのである。

電荷の自由度については図 2 のような意味でのエネルギーギャップが存在する。一方スピ
ンの自由度に関しては (7) 式の有効ハミルトニアンがあり、その特徴的なエネルギースケールは
 $J = 4t^2/U$ である。このように、モット絶縁体ではスピンと電荷の自由度が全く独立に振舞っ
ているといえる。

2. 1 次元および 2 次元スピン系

1 次元スピン系

1 次元のスピン系を考え、隣同士のスピンの間に (7) 式の相互作用があるものを 1 次元 Heisen-
berg モデルという。これについては厳密解があって詳しく分かっているので少し述べよう [1,2]。
基底状態は全スピンの $S = 0$ の状態であり、基底エネルギーは全スピン数を N として $E_0 =$
 $-(\ln 2 - 1/4)JN = -0.4431JN$ である。もしスピンの図 6(a) のような古典的な配置である場合
(Néel 状態)、全エネルギーは $E_{\text{Neel}} = -(1/4)JN = -0.25JN$ なので、真の基底状態はこれに比
べてずっと低い。一方、図 6(b) のように 2 つずつのスピンのスピン一重項を組んでいるとしてみる
と、スピン一重項では $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -3/4$ なので、全エネルギーは $E_{\text{singlet}} = -(3/8)JN = -0.375JN$
となり、 E_{Neel} よりはずっと基底状態に近い。これは、古典的な図 6(a) のように固定されたス
ピン状態ではなく、 $S_1^+ S_2^-$ などのスピン交換のエネルギーを得するために量子力学的なスピン
一重項状態をとりやすいということを意味している。このことを 1 次元では量子揺らぎが大きいとい
う。

またこれに関連して、1 次元では長距離秩序が存在しないこともわかる。実際スピンの相関
関数を調べると、

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \propto \frac{(-1)^{|i-j|}}{|i-j|} \quad |i-j| \rightarrow \infty \quad (8)$$

というように長距離で 0 に近付くことが示されている。これは図 6(a) のような Néel 状態が量
子揺らぎによって乱されていることを意味している。

また励起状態に関しても調べられており、全スピンが $S = 1$ の励起エネルギーは

$$\Delta E_1(q) = \frac{\pi}{2} |\sin q| J \quad (\text{格子定数を 1 とする}) \quad (9)$$

となる [3]。この式は、 $q = 0$ または $q = \pi$ のところでエネルギー 0 の励起が存在することを意味している。このことを「スピン励起にギャップがない」と表現する。

2次元スピン系

2次元3次元と空間次元が上がって来ると状況は少しずつ変化してくる。一般に高次元にいくにしたがって量子揺らぎは小さくなり、図6(a)のような古典的なスピン配置が安定化してくる。実際2次元正方格子上的スピン系では、隣り合うスピン同士の間には(7)式の形の相互作用があると、基底状態で図7(a)のような長距離秩序が存在することが分かっている。ただしスピン $1/2$ が完全に並んでいるのではなく、量子揺らぎによって各サイトでのスピンの大きさの期待値は $1/2$ より小さくなる。また2次元の Heisenberg モデルの場合、有限温度では長距離秩序は存在できないということが示されている。さらに、このときのスピン励起エネルギーには1次元と同じようにギャップはなく、スピン波理論というもので記述されるスピン励起がある。ここでスピン波とは、図7(a)の各サイトのスピンが少しずつ傾いたような励起であり、その傾きが波状の位相を持ったものである。

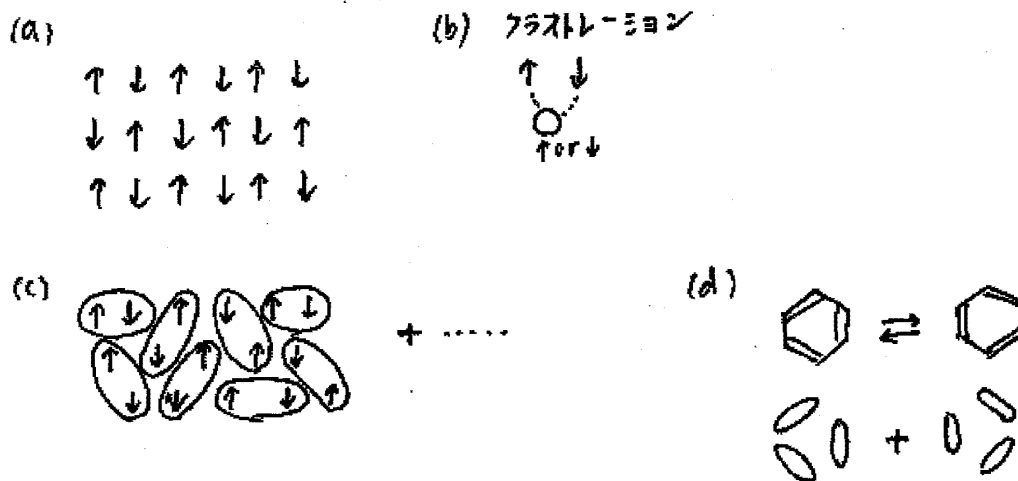


図 7:

これに対して基底状態に長距離秩序が存在しない場合もある。この場合、現在よく認められている理論では、スピン励起に必ずギャップがあるということになっている。(後で述べるように実験ではこの例外があって大問題となっている。)このような状態をスピン液体という(やっと出てきた)。(7)式の相互作用のために、隣同士のスピンは相関を持ってスピン一重項を作ろうとするが、全体としては秩序を持たないという系である。そのためフェルミ液体と同じ感覚で、スピンの液体状態と呼ばれている。これは最初 Anderson によってフラストレーションのある三角格子上的スピン系で議論されたので [4,5]、次にフラストレーションについて説明しよう。

フラストレーションとは図7(b)のような状況をいう。つまりスピン1と2が反強磁性的に反対方向を向いた場合、残りのスピン3は上向きであっても下向きであっても、全ての相互作用のエネルギーを得るようにすることができない状況である。日本語でいうと「三すくみ」または「三つ巴」の状態である。このような状況は長距離秩序にとって不利なので、長距離秩序が破壊されてスピン液体が生じる可能性がある。この場合の基底状態は、液体状態なので具体的に記述するのが困難であるが、Andersonは1つの試行関数として Resonating Valence Bond (RVB) 状態というものを考えた[4]。日本語でいうと、共鳴する価数ボンド状態である。具体的には図7(c)のように隣り合うスピン同士が一重項を組み、それが平面を覆い尽くしている状態を考える。(スピン一重項の対を Valence Bond という) さらに、図7(c)のような覆い尽くしのパターンは無数にあるので、それらの線形結合を考える。つまり、多数の Valence Bond 状態が「共鳴」している状態というわけで、これが RVB 状態であるとされた。もともとはベンゼン環の Kekulé の共鳴状態(図7(d))から取られたと考えられる。

具体的な関数形は後に述べる。確かに図7(c)のような状態には長距離秩序は無いであろうし、励起状態を作るには1つのスピン一重項のボンドを壊してスピン三重項(triplet)を作らなければならないので有限のエネルギー(スピングャップ)が存在することになる。

現在まで、フラストレーションを持つスピン系において、このような長距離秩序を持たない RVB 状態が実現していないか研究が続いている。三角格子では、実は RVB 状態が基底状態ではなく、隣り合うスピンが 120° の角度を持った半分古典的な状態が基底状態であると言われている。他の格子形については確定した結論はまだ得られていないが、非常に有力な候補は、フラストレーションのある正方格子とかカゴメ格子である[6]。

最近、2次元三角格子を有する κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ という有機物質[7]や、3次元拡張カゴメ格子を持つ Na $_4$ Ir $_3$ O $_8$ という物質[8]などなどで、スピン液体状態が観測されたと考えられている。 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の系では非常に低温まで長距離秩序は存在せず、かつ比熱などでスピングャップが観測されていないということから、「ギャップレススピン液体」として注目されている。この特異なスピン液体状態は従来の三角格子スピン系の理論では説明することができない。このような状態の物理的起源を明らかにするために、たとえば我々のところでは、実際の物質が持つわずかな1次元的異方性に着目して異方的三角格子上の Heisenberg モデルの RVB 平均場解析というものを行ったりしている[9]。モデルとしては三角格子に近いものを用いるが、わずかな1次元性がくりこみ群的な考え方によって強調され、あたかも1次元 Heisenberg モデルであるかのような振舞いをする可能性である。もし1次元系と同じならば、上で述べたように長距離秩序もなく、かつギャップレス励起を持つので実験とよく符合する。もちろんこれはひとつの考えであって、他にもいろいろな提案があり非常に活発に議論されている問題である。

3. 1次元朝永・ラッティンジャー液体

今まではスピン自由度だけに着目していたが、次に電荷自由度がからんで来る場合を考えよう。電子密度が $n = 1$ からずれば、モット絶縁体ではなくなり、図8のように、電子はすきま

を利用して動けるようになる。そうすると金属状態になるだろうと考えられるが、クーロン斥力が強い場合には通常の金属と異なった異常金属状態にならないだろうかという興味である。

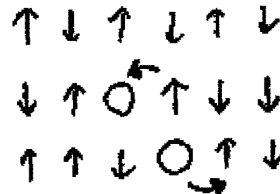


図 8:

1. で見たように、通常の金属はフェルミ液体理論によって十分よく記述されると考えられている。これに対して高温超伝導体などでは、通常のフェルミ液体理論では扱えないような異常金属の状態が実現していると考えられている。したがって高温超伝導を解明するためにも、従来の金属理論を打ち破る新たな状態を考える必要がある。

基本的には電子間相互作用が強いために電子はお互いに強い相関を持ちながら運動していると考えられ、しばしば「強相関電子系」と呼ばれている。ここで話題にする1次元電子系は、金属でありながらフェルミ液体とは異なった振舞いをするという非常にユニークな系である。さらに、1次元の場合には厳密解や数値計算も併用して調べることができるために、詳しい点まで正確にわかってきている [10,11]。

この系の特徴は2つあって、(1) スピン電荷分離と (2) いろいろな物理量のべき乗依存性の2つである。後者は温度依存性が T^γ となったり、周波数依存性が ω^γ となったりする現象として現れる。これらについて順に述べる。

1次元系では、すべての粒子が必ずどこかで衝突するということに起因して、相互作用が異常に強く効くという事情がある。また、フェルミ点が2点しかないので、すべての相互作用の効果がここに集中する結果であるともいえる。これらの事情は2次元3次元での事情と異なる(図9)。実際の高温超伝導体は2次元性が強い物質であるが、1次元電子系で現れるような「スピン・電荷の分離」といったような非フェルミ液体的な振舞いに近い性質を持つ可能性がある。このため詳しく調べることのできる1次元電子系の結果をもとに、2次元強相関電子系を考えようという方向性もあり得る。

名前についてであるが、1950年に朝永振一郎がプリンストン高等研究所にいたときに書いた論文が1次元電子系のボソン化の方法という基本的な考え方を初めて示したものである [12]。そののち Luttinger と Lieb-Mattis が独立に同じ方法を考えたので、ここでは朝永・ラッティンジャー液体と呼ぶ。理論が先行したので、以前は理想的な1次元電子系を作るのが難しかったが、最近では、いくつかの系で1次元電子系(フェルミ粒子系)が調べられるようになってきた [13,14]。

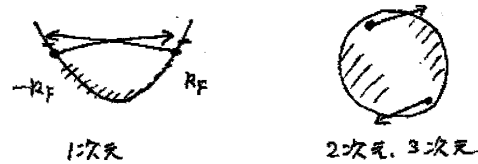


図 9:

このような1次元のモデルにおいて、相互作用が少しでもあるとフェルミ液体と異なる振舞いをする事がわかっている。大抵の場合は朝永・ラッティンジャー液体状態となるので、この意味で朝永・ラッティンジャーとは1次元電子系における普遍的なモデルである。(ただし朝永・ラッティンジャー液体にならないような状況もいくつかある) 実際、相互作用が弱い場合には、ボソン化の方法、摂動論、 g -ology、くりこみ群などの方法[10]によって朝永・ラッティンジャー液体となることが示される。一方相互作用が強いときには、1次元ハバードモデルの厳密解[15]が示すように U の関数として相転移がないので、 U が小さいときの朝永・ラッティンジャー液体が全ての U について成立すると考えられる。このことは厳密解を用いた共形場の理論でも確かめられる[16]。

スピン電荷分離の状況をマンガで示したのが図10である。簡単のためにスピンが反強磁性のように並んだ図10(a)から出発して、そこから1つ電子を取り出してみよう。すると1つの穴(ホール)が生じる(図10(b))。このホールはホッピング t によって、左右に移動することができる。これを繰り返していくと、図10(c)のようになる。ホールの位置がずれていくと、あとに $\uparrow\uparrow$ で示したような上向きスピンの少し溜った場所ができる。この部分では反強磁性が壊されているので少しエネルギーが高くなっているが、ホールがどの位置にあっても同じエネルギーなので、ホールが動いて行ったあとに残っているのである。この $\uparrow\uparrow$ の状態は、このまま移動しないかということそうでもなく、(6)式のようなスピン昇降演算子によって移動することができる。これを示したのが図10(d)である。1、2サイトのスピンの(6)式が演算されると $\uparrow\uparrow$ の位置が

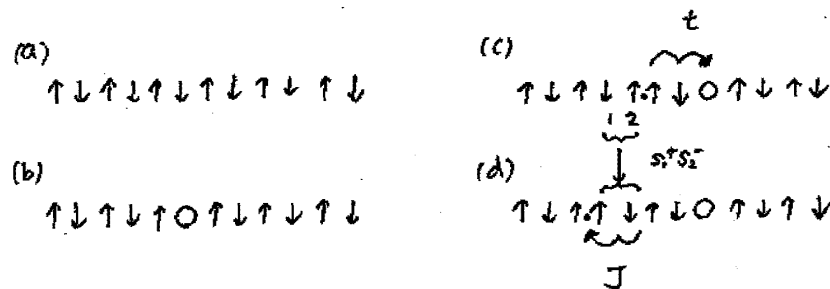


図 10:

2サイト分左にずれるのである。

このように考えると、ホール位置とスピンの局在した位置 $\uparrow\uparrow$ は独立に運動していることがわかる。この現象をスピン電荷分離という。ホールの運動はホッピング項の t で決まり、一方スピンの運動は(6)式の交換相互作用 J によって決まるので、両者のエネルギースケールも異なっている。

の朝永・ラッティンジャー液体のもう1つの特徴は、物理量の相関関数の巾乗の依存性である。これを導出するのはいろいろと数学的にややこしいことが必要なのでここでは省略するが、(8)式のスピン相関が1つの例となっている。一般に1次元系では量子揺らぎが強いので、長距離秩序を持たない。ただし準長距離秩序のようなものを持っていて、その場合相関関数が巾乗依存性を持つのである。(本当に短距離秩序だけであると、相関関数は指数関数的に減衰する。)さらに、巾乗依存性の中は1とか2とかの整数になるとは限らず、任意の実数になり得ることが示されている。これは有限温度の相転移の理論における、臨界指数と同じようなことになっている。つまり、系の温度が臨界温度ぴったりのときには種々の物理量が巾乗で減衰するが、これと同じことが絶対零度の1次元朝永・ラッティンジャー液体ではどんなパラメータのときも起こっているのである。どのような相関が最も強いのかどうかは、巾乗依存性の中の大きさ(相関指数)によって決まる。状況によってはSDW相関が強いこともあり、超伝導相関が強いこともある。うまく超伝導相関の強い1次元系を作ることができれば、それを2次元、3次元に組み合わせると高温超伝導ができるかもしれない。

4. 電荷秩序状態

今までは、 $n = 1$ 付近のモット絶縁体に関連したものであったが、最近分子性導体中での電荷秩序という状態も活発に研究されている[17]。これは、電子密度がちょうど $n = 1/2$ のとき(quarter-fillingと言われる)、1つおきのサイトに電荷が秩序化して整列した状態である。このような電荷秩序状態は、最近実験的に数多く見出されるようになってきており、その特徴や超伝導とのかかわりを含めて活発に研究されている。

式(3)のハバードモデルでは、電荷秩序が発生するのは難しいが、それを拡張して、

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(ij)\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{(ij)} n_i n_j \quad (10)$$

というものを考える。最後の項は、隣り合うサイトに電荷が来るとエネルギーを V だけ損するという項であり、 U だけを考えたハバードモデルに比べ長距離クーロン斥力の効果を探り入れたものとなっている。これを拡張ハバードモデルという。実際分子性導体では電子相関の効果も強いと考えられ、 $n = 1/2$ 付近では V の項が重要になってくることが期待される。

まず、 U と V が大きいとして t の項を無視して考えてみよう。この場合、各サイトには電子が1つずつ存在すると考えてよい。電子の密度がちょうど $n = 1/2$ のとき、電子がいる場所は全サイトのちょうど半分となる。そこで、電子のいるサイトを上向きスピン、電子のいないサイトを下向きスピンであるように考えると、ちょうどスピン系の問題と同じになることが分か

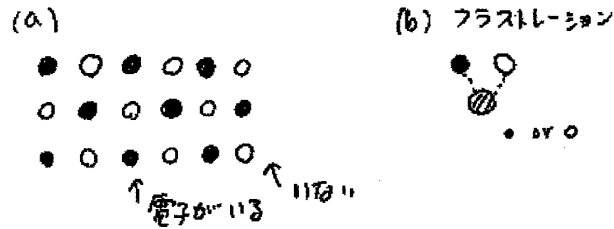


図 11:

る。2次元正方格子上的スピン系の場合、反強磁性状態が基底状態になったが、これに対応して $n = 1/2$ の電子系では電子が1つおきのサイトに存在することで安定化する(図 11(a))。これが電荷秩序状態である。

電荷秩序の場合、電子が1つずついる場所に、局在スピンがいることになる。実験では、電荷秩序が生じて、スピン帯磁率などスピン自由度がほとんど影響を受けないということが知られている。このことは、電荷秩序の場合にも一種のスピン電荷分離の現象が生じていることを意味している[18,19]。電荷秩序形成の臨界点近傍では、電荷揺らぎが非常に重要な働きをしており、電荷秩序の発生がスピン自由度に対して大きな影響を及ぼさないのであろうと考えられている。しかしこのような問題についても、現在理論的研究が始まったばかりである。

以上の話は安定した電荷秩序状態ができる場合であったが、状況によっては電荷自由度におけるフラストレーションというものも考えられる。さらに、電荷秩序状態が揺らぎとなった場合、その揺らぎを通して超伝導転移が可能であると予想されている。例えば、 θ -型有機導体という物質群は分子が異方的三角格子を組んだ系であり、多くの物質において電荷秩序が見出されている。その1つである θ -(BEDT-TTF)₂X という物質では、格子形が三角格子であるために最近接相互作用 V に幾何学的フラストレーションが生じるといえる。つまりスピン系との類推で、三角格子の場合 V を得しようとして電子が隣り合わせにならないようにしようとすると無理が生じるのである(図 11(b))。

このような場合、スピン系のときと同じように秩序が壊れて液体状態になる可能性がある。電荷秩序が壊れると金属状態になると考えられるが、これは一種の量子融解として捉えることができる[20]。実際図 12 のように、最近接斥力 V および次近接斥力 V' を考慮した2次元正方格子上的拡張ハバードモデルにおいて、フラストレーションのために非常に大きなパラメータ空間で電荷秩序が融解した金属状態が安定化することが分かってきた[21]。さらに金属状態では Drude weight とともに励起スペクトルにギャップ的な構造が現れることがわかる。この金属状態は絶対零度で起こるものであり、このような電荷秩序の量子融解は一般的に生じる可能性がある。

さらに、電荷秩序が壊れた直後では、電荷揺らぎが大きく残っていると考えられる。このような場合、この電荷揺らぎを利用して超伝導の発現が可能ではないかと考えられている。例え

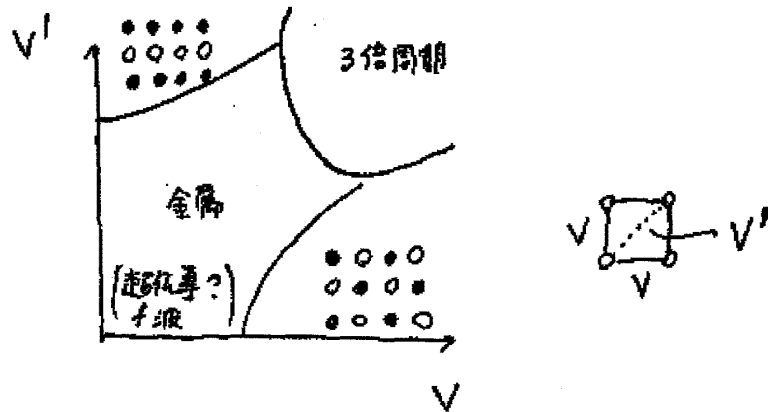


図 12:

ば、平均場近似を越えて電子相関の効果を取り入れることのできる変分モンテカルロ法という手法を用いて、電荷秩序近傍の状態を調べることができる。この手法は、電荷秩序、磁気秩序、超伝導などを持つ変分関数を仮定し、変分エネルギーを数値的に最適化することによって実現する基底状態を見出すという手法である。この結果、図 12 のように、フラストレーションのあるかなり広いパラメータ領域において、電荷秩序が量子融解した金属状態が実現し、その金属状態は、いろいろな電荷秩序との共存・競合がある状態であり、大きな電荷揺らぎを持つ状態であることがわかった。さらに、強い揺らぎを用いてスピン三重項 f 波超伝導が実現する可能性がある (図 12) [21]。

5. 2次元電子系と高温超伝導

再びモット転移近傍の話に戻ろう。高温超伝導体は出発物質が反強磁性をもつモット絶縁体であり、これに少数のキャリアを導入すると絶対温度で 100K を越えるような高温超伝導が実現する。したがってモデルとしては (7) と同じ Heisenberg 型の相互作用に、導入した少数キャリアを表す項を加えればよいと考えられる。こうして自然に考えられたモデルが t - J モデル [22,23,24]

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(i,j)\sigma} P_G \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.} \right) P_G + J \sum_{(i,j)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (11)$$

である。第二項がキャリアが来ていない部分での Heisenberg スピン系の相互作用を表し、第一項が導入したキャリアが動き回る効果を表している。ここで P_G とは電子が同じサイトに 2 つきてしまうことを禁止する射影演算子で、具体的には

$$P_G = \prod_i (1 - n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}) \quad (12)$$

というものである。上向きスピンと下向きスピンが両方 i サイトにいるときは $n_{i\uparrow} = 1, n_{i\downarrow} = 1$ となるので、 $P_G = 0$ となる。それ以外の場合は $P_G = 1$ となるという演算子である。これは系がモット絶縁体に近く、 U が非常に大きいと考えられるからである。この射影演算子のおかげで、キャリアが動き回っても、キャリアから離れたところで存在するはずの局在スピンが保存されるのである。実際ハバードモデルを出発ハミルトニアンとして、 $U/t \rightarrow \infty$ の領域で、始めに行ったような 2 次摂動の考え方をういて t - J モデル（に類似のハミルトニアン）を導き出すことができる [25]。

モット絶縁体近傍の高温超伝導を理解するためには、2 次元 t - J モデルが解ければよいのであるが、2 次元であるために厳密解は存在しないし、強相関であるための P_G の効果が非常に非自明な効果を与えていて、なかなか万人を納得させるような理論はまだ完成していない。ここでは Anderson の RVB 理論を絶縁体近傍に拡張するというアプローチの仕方を紹介する。

Anderson は強相関の BCS 超伝導状態が、RVB 状態とみなせるという画期的なことを見出した [26]。考える状態は比較的単純で、よく知られた BCS 波動関数（2007 年は BCS 理論 50 周年だった）に、射影演算子 P_G をかけたものである。

$$|\psi\rangle = P_G |\text{BCS}\rangle \quad (13)$$

ここで $|\text{BCS}\rangle$ は

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle, \quad (14)$$

$$u_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad v_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{E_{\mathbf{k}}} \right)}, \quad (15)$$

$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$ と表したものである。 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ は運動エネルギーを表すもので、2 次元正方格子の tight-binding 近似では

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t(\cos k_x + \cos k_y) \quad (16)$$

である。 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は超伝導の秩序変数で、 $d_{x^2-y^2}$ -波 超伝導ならば

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta(\cos k_x - \cos k_y). \quad (17)$$

とすればよい。

(13) 式を以下のように変形していくと、RVB 状態が得られる。

$$\begin{aligned} P_G |\text{BCS}\rangle &= P_G \prod_{\mathbf{k}} \left[u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\ &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \prod_{\mathbf{k}} \left[1 + \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] |0\rangle \\ &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \prod_{\mathbf{k}} \exp \left(\frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \\ &= P_G \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} \right) \exp \left(\sum_{\mathbf{k}} \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \end{aligned}$$

$$= P_G(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}) \exp\left(\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle, \quad (18)$$

ここで $a_{i,j}$ は

$$a_{i,j} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (19)$$

$$a_{\mathbf{k}} = \frac{v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}}. \quad (20)$$

として定義されたものである。さらに粒子数が N と決まっているので、その成分を取り出すと、

$$P_G|\text{BCS}\rangle = \frac{1}{(N/2)!} \left(\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}\right) P_G \left(\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger\right)^{\frac{N}{2}} |0\rangle. \quad (21)$$

となる。さてスピン一重項超伝導の場合 $a_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} に関して偶関数なので、 $a_{j,i} = a_{i,j}$ であることがわかる。この性質を使うと、(21) 式の最後の表式の和は

$$\sum_{i,j} a_{i,j} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger = \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{i,j} (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger). \quad (22)$$

と書き換えることができる。この式は (21) 式の波動関数が、いろいろなスピン一重項のボンドの配置 (valence bond 状態) の重ね合わせであることを意味している。このときの valence bond は $c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger$ で表されており、その振幅が $a_{i,j}$ であるということになる。

このように、BCS 波動関数に P_G が演算されたものは、スピン一重項の対が同じ場所にくることのない超伝導状態となっていて、ちょうどこれが Anderson の考えた RVB 状態になっていることが分かる (図 13)。



図 13:

この RVB 状態について、最近までに明らかになってきたことをまとめておこう。まず $n = 1$ の場合から考えると、この場合 t - J モデルは単に Heisenberg モデルとなる。このモデルの基底状態のエネルギーについて、数値計算の結果と RVB 変分関数との比較を表にまとめた [24,27]。 $P_G|\text{BCS}\rangle$ の状態は一見超伝導状態のように見えるが、 $n = 1$ の場合は射影演算子 P_G のおかげで、動けるキャリアは存在せず、絶縁体になっている。代わりに図 7(c) のようにスピン一重項の valence bond が正方格子上に敷き詰められた RVB 状態を表している。

	E per bond	
ほぼ正確な値	-0.3346J	0
$P_G \text{BCS}\rangle$	-0.3199J	+4.4%
$P_G \text{AF}\rangle$	-0.3206J	+4.2%
$P_G \text{BCS} + \text{AF}\rangle$	-0.3323J	+0.7%

この状態での変分エネルギーは表のようにボンド当たり $E = -0.3199J$ であり、正確な値 ($E = -0.3346J$) に比べて 4.4% だけ高くなっているだけである [27]。一方、反強磁性状態の平均場近似の波動関数 $|\text{AF}\rangle$ に P_G を演算したものに関しても、同じように変分モンテカルロ法により変分エネルギーを評価すると $E = -0.3206J$ であり、正確な値に比べて 4.2% だけ高いので RVB 状態と同じ程度である。最もエネルギーの低い変分波動関数は、表に示したように、RVB 状態と反強磁性の平均場近似の混ざった状態 $|\text{BCS}(\text{d波}) + \text{AF}\rangle$ である [28,29]。この状態の変分エネルギーは正確な値に比べて 0.7% 高いだけである。変分パラメータの少ない波動関数としては、非常に成績のよい波動関数であるといえる。この状態は、BCS 理論で表されるようなシングレットと、反強磁性という半古典的な秩序の共存がすでに $n = 1$ で実現していることを示している。

次にキャリアをドーピングした場合 ($n < 1$) には、基底状態として $P_G|\text{BCS}(\text{d波})\rangle$ で表される RVB 型の超伝導状態が一般に安定であることがわかっている [30]。これが高温超伝導を与えるのだと考えられている。

ただし、最近椋田らの 5 層 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$ (Hg-1245) を用いた NMR の実験 [31] は、 n が 1 に近いときに反強磁性と超伝導が共存するような領域があることを示している。これは、今までの高温超伝導体の相図で、反強磁性相が 2% ドーピングで消失するということと対照的である。この違いの原因は系の乱れの違いであろうと考えられる。実際、LSCO などのこれまでの超伝導体では乱れが大きく、 μSR などでもガラス的なスピン相関が T_c 以下で見られている [32]。

理論の方でもこのような反強磁性と超伝導の共存は以前から見出されていた。実際、d 波超伝導以外にも、エネルギー的に近い状態もいくつか提唱されている [24,27]。とくに反強磁性状態は、上で見たように $n = 1$ において $d_{x^2-y^2}$ -波 RVB 状態と非常にエネルギーが近いので、 $n < 1$ においても、反強磁性長距離秩序と $d_{x^2-y^2}$ -波超伝導の共存状態を考えるのは自然である。実際、RVB 平均場近似でも共存状態が得られている [33] が、平均場近似のために反強磁性領域がとくに大きく広がってしまっている。2 重占有の排除を厳密に取り扱う変分モンテカルロ法を用いると、共存の現れるドーピングは $\delta < 0.1$ の領域となる [29,34]。これは椋田らの実験とよく一致している。

この共存ないしは競合の問題は、系に乱れがあるときに面白い問題を提供すると思われる。実際、Zn などの不純物近傍とか、超伝導体中の磁束コアの周りでの局所的な磁気モーメント形成が議論されている。この問題は、スピン一重項を形成しようとする傾向と、長距離の反強磁性秩序を形成しようとする傾向との競合であるといえる。これは $\text{Cu}(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_3$ の系 [35] で見られたような、スピン一重項状態中においても乱れによって局所的な交替磁化が生じるという興

味深い現象と関連した性質であると考えられ、反強磁性交換相互作用の本質的な面白さと結びついた問題である。

フラストレーションの効果

2次元強相関電子系にさらに、フラストレーションが有る場合というのも高温超伝導から離れて興味を持たれている。最近 Na_xCoO_2 という層状2次元三角格子の系に H_2O をインターカレートすると超伝導となり、大変興味を持たれた（図14）[36]。

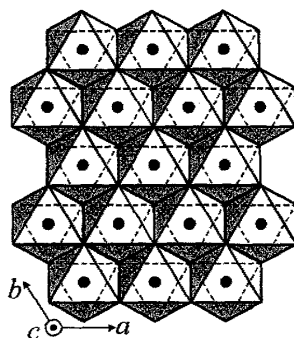


図 14:

例えば、フラストレーションを持たない正方格子からフラストレーションを持つ三角格子へ連続変形できるようなモデルを用いて、そこで実現する超伝導状態を調べることができる[37]。その結果、正方格子上で安定化する $d_{x^2-y^2}$ -波対称性を持つ超伝導状態はしばらく安定であるが、三角格子に近いパラメータ領域では $d_{x^2-y^2}$ -波対称性に加えて id_{xy} という対称性を持つ秩序変数が出現し、結果として時間反転対称性を破った状態が実現することがわかってきた。とくに三角格子のパラメータでは、超伝導秩序変数の位相が120度構造を持つという非常に対称性の高い状態に自然に移行する。この状態と、最近の有機伝導体における超伝導、および Na_xCoO_2 の超伝導との関連についても興味がある。

さらに、フラストレーションの引き起こす特異な現象として、 LiV_2O_4 などにおける重い電子的振舞いが注目を集めている。このことを念頭に、フラストレートした格子上の t - J モデルについてエントロピーやスピン相関関数などが平均場近似や高温展開の手法などによって調べられている。その結果、三角格子にキャリアを導入したときに、RVB 的な振舞いを見出されている[38]。逆に、三角格子やカゴメ格子に電子を導入した場合には非常に広いパラメータ領域にわたって強磁性が出現することも明らかになった[39]。この強磁性状態は、 $n=1$ (half-filling) 近傍のいわゆる「長岡の強磁性」から、低電子密度領域の「金森理論」による強磁性、あるいは平坦バンドによる強磁性までが連続につながっていることを示している。さらにこの場合、強磁性相関と反強磁性相関との競合が生じ、重い電子的振舞いをする領域も存在することがわかった。このような系では、強相関とフラストレーションを同時に扱わなければならないため、なかなか難しい問題であるが challenging なものである。

フラストレーションを持つ系として、2次元液体ヘリウム3という物質系も脚光を浴びている。グラファイト表面に吸着した ^3He の単原子層は、理想的な2次元フェルミ粒子系として、またフラストレートした2次元量子スピン系の雛形として実験・理論両面から大いに注目されている[40,41]。実際、すでに様々な密度領域で興味ある現象が観測されつつある。特に、2次元量子固体相（いわゆる4/7相）からやや低密度の液体相では、スピン・粒子（ ^3He は電荷を持たない）分離的振舞いが比熱において観測され、その起源はまったく明らかにされていない。このスピン・粒子分離を理解することは、単に ^3He 薄膜の性質の理解にとどまらず、強相関フェルミ粒子系の理解に対しても重要だと考えられる。

この4/7相近傍におけるフェルミ粒子系の振舞いを解き明かすために、三角格子上の t - J モデルにおいて、多体スピン交換相互作用（リング交換相互作用）が及ぼす影響というものも議論されている[42,43]。あるパラメータ領域では、通常のフェルミ液体とは異なり、スピン励起のモードのみが低エネルギー領域に集中している場合がある。この場合、あたかもスピン・粒子分離が起こっているような状態考えられる。また、相関関数のふるまいも新しい量子液体領域ではスピン・粒子分離が起こっていることを示唆している。このようにリング交換相互作用とフラストレーションがある場合には、新しい量子液体相が存在する可能性が濃厚である[44]。

ハバードモデルと t - J モデルの比較

最後に2次元ハバードモデルと t - J モデルとの関連について議論しよう。この問題を考えるときの理論的興味は以下の点である。

- (1) 一般にハバードモデルで超伝導が生じるかどうか。
- (2) ハバードモデルの U を大きくしていくとモット絶縁体になると思われるが、この相転移はどのようなものか。
- (3) 弱結合領域のハバードモデルと強結合領域の t - J モデルのような領域は、どのようにつながっているのか。また、どのような定性的な違いがあるのか。超伝導に関しては、弱結合ではBCS的、強結合ではRVB的と考えれるが、これら両者はどのように関連しているか。
- (4) キャリアを導入したときに、モット絶縁体の痕跡は残るかどうか。また、隣どうしのホッピング t だけでなく、次近接サイトへのホッピング t' が正の場合（ホールドープ）と負の場合（電子ドープ）での違いはなにか。

ハバードモデルの強相関領域では、いくつかの付加的な項が出現するが t - J モデルと似たモデルに変換できる。実際オンサイト斥力の大きさ U がバンド幅 $W = 8t$ より大きい領域で、とくに $n = 1$ 近傍では両者のモデルの違いは少ないという数値計算の結果がある。高温超伝導体におけるホッピングエネルギーが $t = 0.4 \text{ eV}$ 程度であり、ドーピング0 ($n = 1$)の反強磁性絶縁体における交換相互作用 J が $J = 0.13 \text{ eV}$ であるので、これらの値をハバードモデルの場合に焼きなおして考えると $U/t = 12$ となる[24]。このことは高温超伝導体が明らかに強相関の領域に含まれることを意味している。ここで強相関領域とは大まかに U がバンド幅 $W = 8t$ より大き

いこととする。ただし、Coldea ら [45] は、 $n = 1$ の場合の中性子散乱で得られたスピン波のスペクトルをハバードモデルの強相関展開を用いて解析すると、 $U/t = 8.8$ (室温)、 $U/t = 7.3$ (10K) (t は Cu-Cu 間のホッピング) によってフィットできると主張している。

ここでモット絶縁体と SDW 状態との区別をはっきりさせておく必要があると考えられる。1. で述べたように、モット絶縁体では、電荷に関するエネルギーギャップが高温から存在しており、それとは独立にスピン自由度が振舞っている。これに対して SDW 状態は、反強磁性に伴って単位格子が 2 倍になったために単位格子中の電子数が偶数になって出現するバンド絶縁体であり、したがって高温で反強磁性が消滅したときには金属状態に移行する。高温超伝導体の実験事実としては、 $n = 1$ の場合、高温で反強磁性が消滅して常磁性状態になったときにも、系は絶縁体のままである。このことは現実の系が強相関のモット絶縁体であることを意味している。もしハバードモデルの弱相関領域で SDW が実現しているならば、これは実験事実と一致しない。ハバードモデルの弱相関および強相関領域での有限温度の性質は、以前からの理論の問題であるが、高温超伝導研究活動の経緯から派生して再び活発に議論されている。

次近接サイトへのホッピング項 t' が 0 であると、 $n = 1$ の場合反強磁性が出現してしまうので、純粋なモット絶縁体（磁性秩序を伴わないもの）を議論することが難しい。そこで t' を含めたハバードモデルを用いてモット絶縁体転移が詳しく研究されるようになってきた [46,47]。ホッピング項に t' を加えると、反強磁性にとってフラストレーションが生じ、反強磁性状態が抑えられるので、磁性を伴わない純粋な意味でのモット絶縁体転移が議論できるのである。

最近の数値計算では、 $U/t = 6.5$ 付近で金属状態 ($d_{x^2-y^2}$ -波超伝導状態) から非磁性絶縁体への 1 次転移が起こることが見出されている [47]。このあたりが弱相関と強相関との境界であると考えられる。1 次転移であるかどうかは、1 つのサイトに上向きスピンと下向きスピンの電子が同時に来る確率（いわゆる doublon の密度）が、金属状態では大きく絶縁体状態では小さくなるということを使って判定する。つまり、 U を徐々に大きくして行くとある U の値で、doublon の密度に飛びが生じるのである（図 15）。これはちょうど液体-気体の相転移のようなものだと考えればよい。液体-気体相転移では、秩序変数はその物質の密度である。密度が相転移のところで飛びをもつのである。同じように金属-絶縁体転移では doublon の密度が急速に変化する。

さらに変分モンテカルロ法の数値計算 [47] によると、 $U = 6.5 \sim 7.0t$ を境に強相関の領域 ($U > 6.5t$) と弱相関の領域 ($U < 6.5t$) では大きな違いがあることが分かってきた。強相関の領域では、doublon が、穴の開いたサイト (holon) と常に束縛状態を作っているとみなすことができる（図 15）。一方 $U < 6.5t$ の弱相関領域では doublon と holon は独立に運動しており、フェルミ液体の状況と見なすことができる。これはちょうど KT 転移の場合の vortex-antivortex の束縛状態と解離状態の相転移と非常に類似したものである。これが上記の問題 (2) の解答であると考えられている。また、高温超伝導は $U/t = 12$ ということから、仮にハバードモデルを採用する場合でも、強相関領域を議論しなければならないということも示している。

次にキャリアを導入した場合 ($n < 1$) を考えよう。変分モンテカルロ法による結果では、 $U > 6.5t$ の強相関領域のハバードモデルは、 t - J モデルとほぼ同じ振舞いをして安定した $d_{x^2-y^2}$ -波

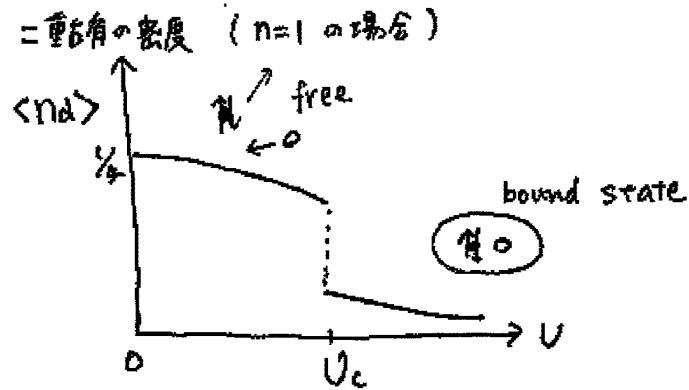


図 15:

超伝導を基底状態として持つと考えられる。一方 $U < 6.5t$ の弱相関領域では、超伝導は存在するにしても非常に弱いという結果が得られている。実際、最近開発されたガウシアン基底のモンテカルロシミュレーションによる計算では、ハバードモデルの $U = 6t$ までの弱相関領域では $d_{x^2-y^2}$ -波 超伝導相関が全く発達しないという報告もある [48]。これが上記の問題 (1) の現在の答えである。(ただし、[48] の計算は $t' = 0$ の場合の計算であり、 $U = 6t$ であっても $t' (< 0)$ がある程度大きい領域 ($0.1 < |t'| < 0.2$) で反強磁性相が安定化し、その相の近傍で超伝導が発達するという結果を報告する論文もある (電子密度は $n = 0.84$) [49]。)

さらに、 $U > 6.5t$ の強相関領域での超伝導状態において、doublon は存在するが、この doublon は $n = 1$ のときと全く同様に、必ず側にいる holon と束縛状態を作っていることが示される。残りの過剰にあるホールを利用して電子は動き回っているのである。この doublon の状況はまさに $n = 1$ のモット絶縁体の場合と同じであり、 $U > 6.5t$ の状態は、まさに「ドーピングされたモット絶縁体」として振舞うといえる。これが上記 (3) と (4) の一応の答えである。

また、 t' 項の効果が、 t - t' - U ハバードモデルと t - t' - J モデルでは異なっていることが予想される。最近の t - t' - J モデルの変分モンテカルロ法の結果 [50] や厳密対角化の結果 [51] によると、ホールドーピングの場合に対応する $t' < 0$ の場合、反強磁性は $t' = 0$ の場合に比べて少し弱められ、一方、超伝導相関は強められるということが示されている。これに対してハバードモデルの弱相関領域では、 t' の項はフェルミ面のネスティングを弱めるので、反強磁性揺らぎが抑えられる。その結果、反強磁性揺らぎを媒介とする超伝導相関も抑えられることが予想され、実際 $t' = -0.5$ の場合の結果 [52] はこのことを示している。これは実験と逆の結果であり、高温超伝導の理解のためには強相関領域を議論しなければならないことを意味していると思われる。ただし上で述べたように、 $U = 6t$ のハバードモデルにおいて、 $0.1 < |t'| < 0.2$ の反強磁性相の出現とその近傍での超伝導を報告する論文 [49] もあり、ハバードモデルにおける t' の効果には、まだ検討の余地がある。

ハバードモデルにおける超伝導を議論する場合、上記の数値計算以外に RPA やその拡張である FLEX (Fluctuation Exchange) 近似や摂動論 (U に関して 3 次) が用いられ、超伝導が $t' = 0$ であっても安定して出現するという結果が得られている。この結論が数値計算と一致しないことに関しては、純理論的に解明すべき問題である。また、これらのハバードモデルでの理論は、RPA 的なダイアグラムで表されるスピン揺らぎをクーパー対形成のための「糊 (glue)」として用いている。一方 t - J モデルでの理論では、 $n = 1$ の場合からあらかじめ存在する超交換相互作用 J が直接クーパー対形成に寄与しているので、この場合は「glue」は存在しない。このように glue が存在するのか否かという問題も明らかにされるべき問題である。

- [1] H. Bethe, Z. Phys. **71** (1931) 205.
- [2] 芳田 奎, 「磁性」(岩波書店)
- [3] J. des Cloizeaux and J. J. Pearson, Phys. Rev. **128** (1962) 2131.
- [4] P. W. Anderson, Mat. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [5] P. Fazekas and P. W. Anderson, Philos. Mag. **30** (1974) 423.
- [6] 例えばレビューとしては、G. Misguich and C. Lhuillier, *Frustrated Spin Systems* ed. by H. T. Diep (World Scientific 2003).
- [7] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 107001.
- [8] Y. Okamoto, M. Nohara, H. Aruga-Katori, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 137207.
- [9] Y. Hayashi and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053705.
- [10] レビューとしては J. Sólyom, Adv. Phys. **28** (1979) 201; H. Fukuyama and H. Takayama, *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Materials, I*, ed. by P. Monceau (Reidel, 1985) p. 41; V. J. Emery, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, (Plenum, 1979), p. 247; F. D. M. Haldane, J. Phys. C **14** (1981) 2585.
- [11] 日本語の解説としては、小形正男: 固体物理<有機固体物理の新しい展開>特集号 Vol. 30, No. 3 (1995) p. 216. 数理科学: 特集 物性論とその数理 1996 年 1 月号 p. 19.
- [12] S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. **5** (1950) 544, J. M. Luttinger, J. Math. Phys. **4** (1963) 1154, D. C. Mattis and E. Lieb, J. Math. Phys. **6** (1965) 304.
- [13] S. Tarucha, T. Saku, Y. Tokura, and Y. Hirayama, Phys. Rev. B **47** (1993) 4064.
- [14] M. Ogata and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 468. 日本語の解説としては、小形正男: 固体物理<量子輸送現象における新展開>特集号 Vol. 34, No. 5 (1999) p. 416.
- [15] E. Lieb and Wu, Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 1445.
- [16] H. Frahm and V. E. Korepin, Phys. Rev. B **42** (1990) 10553; *ibid.* B **43** (1991) 5653. N. Kawakami and S.-K. Yang, Phys. Lett. A **148** (1990) 359, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2309.
- [17] レビューとしては H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, Chem. Rev. **104** (2004) 5005, H. Seo, J. Merino, H. Yoshioka, and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 051009.
- [18] Y. Tanaka and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3283.
- [19] H. Seo, K. Tsutsui, M. Ogata and J. Merino, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 114707.
- [20] J. Merino, H. Seo, and M. Ogata, Phys. Rev. B **71** (2005) 125111.

- [21] H. Watanabe and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 063702. 日本語の解説としては、渡部 洋、小形正男：固体物理 **42** (2007) 185. “有機導体における新奇な電荷秩序と超伝導”
- [22] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- [23] レビューとしては、P. W. Anderson, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) R755.
- [24] M. Ogata and H. Fukuyama, Rep. Prog. Phys. **71** (2008) 036501.
- [25] A. H. MacDonald, S. M. Girvin, and D. Yoshioka, Phys. Rev. B **37** (1988) 9753, see also Phys. Rev. B **41** (1990) 2565, Phys. Rev. B **43** (1991) 6209(E).
- [26] P. W. Anderson, Science **235** (1987) 1196.
- [27] M. Ogata and A. Himeda, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 374.
- [28] T. C. Hsu, Phys. Rev. B **41** (1990) 11379.
- [29] A. Himeda and M. Ogata, Phys. Rev. B **60** (1999) R9935.
- [30] H. Yokoyama and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3615.
- [31] H. Mukuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 087001.
- [32] Ch. Niedermayer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3843.
- [33] M. Inaba, H. Matsukawa, M. Saitoh and H. Fukuyama, Physica C **257** (1996) 299.
- [34] T. Giamarchi and C. Lhuillier, Phys. Rev. B **43** (1991) 12943.
- [35] H. Fukuyama and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) Suppl. B. 122.
- [36] レビューとしては M. Ogata, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 145282.
- [37] M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1839.
- [38] T. Koretsune and M. Ogata, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 116401.
- [39] T. Koretsune and M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2437.
- [40] Y. Matsumoto *et al.*, J. Low Temp. Phys. **138** (2005) 271, and unpublished.
- [41] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3451, R. Masutomi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 025301.
- [42] W. LiMing *et al.*, Phys. Rev. B **62** (2000) 6372.
- [43] T. Momoi, P. Sindzigre, and N. Shannon, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 257204.
- [44] Y. Fuseya and M. Ogata, arXiv:0804.4329.
- [45] R. Coldea *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5377.
- [46] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3052. T. Mizusaki and M. Imada, Phys. Rev. B **74** (2006) 014421.
- [47] H. Yokoyama, M. Ogata and Y. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 114706.
- [48] T. Aimi and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 113708.
- [49] K. Yamaji *et al.* Physica C **445-448** (2006) 171, K. Yamaji, *et al.* Physica C to be published.
- [50] T. Watanabe, to be published.
- [51] T. Tohyama, private communication.
- [52] H. Kondo and T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 812.